

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭63-155437

⑫ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)6月28日

G 11 B 7/24  
B 41 M 5/26A-8421-5D  
X-7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 情報記録媒体

⑮ 特 願 昭61-301486

⑯ 出 願 昭61(1986)12月19日

⑰ 発 明 者 中 村 直 正 神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社東芝柳町工場内  
 ⑱ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

情報記録媒体

## 2. 特許請求の範囲

(1) 基板と、記録層とを有し、基板を介して記録層に光ビームを照射して、その照射部分の光学的特性を変化させて情報を記録消去し、この光学的特性を検出して情報を再生する情報記録媒体において、前記記録層は、一般式  $M_{100-x}Sb_x$  で現される組成(但し、 $x$ はSbの原子%、 $M$ はCu, Ag, Ga, Ge, Bi, K, Na, Zn, Cd, Sn, Pb及びAsから選択された少なくとも一種の元素を示す)の合金を含有し、この $x$ は25原子%より大きく75原子%より小さいことを特徴とする情報記録媒体。

(2) 前記記録層は、前記一般式で示される組成の合金と化学的に安定な誘電体との混合物で形成されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の情報記録媒体。

(3) 前記記録層は、前記一般式で示される合金が前記誘電体中に体積%で40乃至90%含有していることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の情報記録媒体。

## 3. 発明の詳細な説明

## [発明の目的]

## (産業上の利用分野)

この発明は、光ビームの照射により記録層に例えば記録材料の相変化に伴う光学特性の変化を生じさせて情報を記録消去すると共に、この光学的特性を検出して情報を再生する情報記録媒体に関する。

## (従来の技術)

相変化型の情報記録媒体においては、記録層に光ビームを照射することにより、記録層を構成する材料が、例えば、結晶質と非晶質との間で可逆的に変化することを利用して情報を記録消去する。

このような相変化する材料として、ゲルマニウム(Ge)、テルル(Te)、インジウム-アン

チモン(InSb)等の半導体材料が公知である。これらの半導体材料は、溶融状態まで加熱した後急冷すると非晶質になり、融点より低く結晶化温度よりも高い温度に加熱して徐冷すると結晶質になる。この非晶質相と結晶質相とは、夫々 $n-ik$ で現される複素屈折率(但し、 $n$ は屈折率、 $k$ は消衰係数、 $i$ は虚数単位)が異なるので、光ビームを照射したときの反射率が相違する。従って、この反射率を検出して情報を再生する。また、近時、InSb等の半導体材料において、その材料組織を微細結晶粒と粗大結晶粒との間で可逆的变化させ、その反射率の相違により情報を記録消去する技術もある。

一方、TeにGe及びSnを微量混合したものと、 $TeO_2$ との同時蒸発により生成した $TeO_{1.1}$ で記録層を形成したものも公知である[“ $TeO_x$  ( $x=1.1$ ) 薄膜の可逆的相変化による消去可能な光ディスク”日本学術振興会薄膜131委員会 第116回研究会資料(1983)]。

よる反射率の変化も約12%と低い。このため、この膜を有する光ディスクは、信号検出用光ピックアップのフォーカシング及びトラッキングの動作が困難であると共に、読み出し信号も小さいという欠点を有する。

更に、Te膜と $SiO_2$ 膜との3層構造のものは、各膜の厚さを高精度で制御する必要があり、成膜工程が複雑になるという欠点がある。

この発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、保護膜を格別設けることなく、耐久性及び耐食性が優れ、情報を長期間に亘って安定して記録しておくことが可能であり、高い信号レベルを得ることができる情報記録媒体を提供することを目的とする。

#### [発明の構成]

##### (問題点を解決するための手段)

この発明に係る情報記録媒体は、基板と、記録層とを有し、基板を介して記録層に光ビームを照射して、その照射部分の光学的特性を変化させて情報を記録消去し、この光学的特性を検出して

更に、熱的に光学定数の可逆変化が大きい

Te単体の薄膜を、その腐蝕から保護すると共に、光ビームによる加熱時のTe蒸発を防止するために、Te膜を $SiO_2$ 保護膜で挟む3層構造にした情報記録媒体も提案されている(A. P. Bell等、“記録消去可能な光ディスク”Appl. Phys. Lett 38 920 1981)。

##### (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、これらの従来技術の場合には、以下のような欠点がある。先ず、Ge, Te, InSb等の半導体材料は、薄膜にすると、化学的安定性が低く、大気中では、次第に腐蝕して劣化するので、情報記録媒体の記録層としては実用性が欠ける。

また、 $TeO_x$  ( $x=1.1$ ) 記録層においては、成膜工程中に高温で不安定な $TeO_2$ が分解するので、品質の制御が困難である。更に、 $TeO_{1.1}$ は、National Technical Report 28 24 (1982)に記載されているように、記録前の膜の反射率が15%と低く、更に、記録に

情報を再生する情報記録媒体であって、前記記録層は、一般式 $M_{100-x}Sb_x$ で現される組成(但し、 $x$ はSbの原子%、 $M$ はCu, Ag, Ga, Ge, Bi, K, Na, Zn, Cd, Sn, Pb及びAsから選択された少なくとも一種の元素を示す)の合金を含有し、この $x$ は25原子%より大きく75原子%より小さいことを特徴とする。

##### (作用)

この発明にて規定された組成の合金は、いずれも融点が300乃至700℃の範囲内にあり、また、この結晶化温度は100℃以上である。このため、この合金を記録層に使用すると、光ビームの照射により溶融急冷することにより容易に非晶質化し、非晶質化した記録ビットは室温で安定に存在する。また、この組成の合金は結晶質における反射率と、非晶質における反射率との差が大きいので、高い信号レベルを維持することができる。更に、この組成の合金は化学的安定度が高いので、耐久性及び耐食性が高い。

##### (実施例)

以下、この発明の第1の実施例について具体的に説明する。

第1図はこの実施例に係る光ディスクを示す断面図である。基板1は透明で経時変化が少ない材料、例えば、樹脂又はガラスでつくられている。この基板1の上には、情報を記録するための記録層2が形成されている。この記録層2は、一般式  $M_{100-x}Sb_x$  で表される組成（但し、 $x$ はSbの原子%、 $M$ はCu、Ag、Ga、Ge、Bi、K、Na、Zn、Cd、Sn、Pb及びAsから選択された少なくとも一種の元素を示す）の合金で形成されている。この場合に、 $x$ は25原子%より大きく75原子%より小さい。このような合金は、その融点が300乃至700℃の範囲内にあり比較的低温であるため、光ビーム5の照射によって容易に溶融する。また、結晶化温度は融点の1/2乃至1/3であるから、これらの合金の場合結晶化温度は100℃以上であり、非晶質が室温で安定に存在する。また、これらの合金は薄膜状であっても化学的に安定である。

くることができる。

このような光ディスクにおいては、先ず、記録層2に順次光ビームを照射することにより熱処理し、記録層2を結晶質にして初期化する。次に、基板1を介して記録層2に光ビーム5を照射した後徐冷することにより光ビーム照射領域6を結晶質から非晶質に変化させて情報を記録する。この場合に、記録ビット（領域6）は非晶質であるが、記録層2を形成する合金の結晶化温度が100℃以上であるから、室温で非晶質が安定して存在するため、情報を長期間に亘って安定して記録しておくことができる。

情報の再生においては、記録ビット（領域6）に光ビームを照射し、その反射光の強度を検出装置にて検出する。この場合に、記録層2を形成するこの実施例にて規定する組成の合金は、結晶質の反射率と非晶質の反射率との差が大きいので、高い信号レベルを維持することができる。第4図は横軸に記録層2を形成する合金のSbの含有量を取り、縦軸に記録層2の成膜時（非晶質）の反

射率と記録層2を形成する

$M_{100-x}Sb_x$  合金は光ビーム5のパワーに比例した温度 $\theta$ まで加熱される。照射が終了すると、高温になった合金の熱が周囲へ放出して $C = \theta / 2\tau$ で示される冷却速度 $C$ で温度が低下する。従って、光ビーム照射領域6は、光ビーム5を強くして短時間加熱した場合には高速で冷却され、光ビーム5を弱くして長時間加熱したときは低速で冷却される。即ち、光ビーム5の照射条件を選択することにより、照射領域6の合金を複素屈折率の異なる結晶質相又は非晶質相のいずれかにすることができる。反射率はこの複素屈折率で決定されるので、これにより情報を記録消去することができる。

また、記録層2の実効的な光学厚さは、光ビーム5の波長の1/2以下が好ましい。このようにすることにより、記録層2は記録消去に際して比較的高い反射率を保持し、情報信号のみならず、フォーカシング信号及びトラッキング信号も大き

くすることができる。射率 $R_i$ と記録層2を300℃で10分間アニールして結晶化した後の反射率 $R_x$ との比 $R_x / R_i$ をとって、Sb含有量と $R_x / R_i$ との関係を $M$ としてGeを用いた場合について示すグラフ図である。これに示すように、Sbの含有量が約50%の場合に、 $R_x / R_i$ が最少、即ち、結晶質と非晶質との反射率の差が最大になることがわかる。また、Sb含有量が25乃至75原子%であれば、結晶質と非晶質との間の反射率変化を5%以上にすることができることがわかり、この範囲で高い信号レベルを維持することができることがわかる。なお、 $M$ がGe以外のものでもこの実施例に列記してあるものであれば、同様な特性を得ることができる。

以上のように、Sbを含有する化合物において非晶質と結晶質との間の反射率の差が大きい理由としては、Sb自体の非晶質と結晶質との間の光学的特性の差が大きいためであると考えられる。

情報の消去においては、記録ビット（領域6）に光ビームを照射してこの部分を非晶質から結晶

質に変化させる。

なお、第2図に示すように、記録層2を例えば $SiO_2$ で形成された保護層3、4で挟まれた状態にし、基板1の上に保護層3を形成し、保護層3の上に記録層2を形成し、記録層2の上に保護層4を形成することもできる。

次に、この情報記録媒体を成膜する成膜装置について第3図を参照しながら説明する。図中11は真空容器を示し、この真空容器11はその底壁に設けられたガス排出ポート12を有している。ガス排出ポート12は排気装置21に接続されており、この排出ポート12を介して真空容器11内を排気するようになっている。円板状の基板1は支持装置18により、真空容器11内の上部にその面を水平にして支保されており、成膜中に図示しないモータにより支持装置18を回転させることにより基板1を回転駆動させるようになっている。また、真空容器11内の底部近傍には基板1に対向するように、Mで示される元素の蒸発源19及びSb蒸発源20が配設されており、これ

記録層(第1図中2bで示す)が形成される。層構成及び成膜装置は実施例1と同様であるため説明を省略する。

記録層2bを以上のように構成することにより、 $M_{100-x}Sb_x$ で示される合金は相変化可能な状態を維持したまま誘電体中に安定に存在する。この場合に、化学的に安定な誘電体中に合金を分散させるので、記録層2b自体の耐久性及び耐食性が一層向上する。

記録層2b中の $M_{100-x}Sb_x$ 合金の体積%は40乃至90%が好ましい。この合金の体積%が40%より少ない場合には、記録膜として必要な反射率変化が小さく、90%より大きければ、情報記録媒体として必要な耐久性、機械的強度及び熱伝導率が若干低下する。

この記録層2に局部的に光ビームを照射する場合には、実施例1と同様に光ビームの照射条件を変化させることにより冷却速度を変化させて、結晶質相又は非晶質相のいずれかにすることができ、これにより情報を記録消去することができる。な

ら各蒸発源には図示しない直流電源が接続されている。モニタ装置22、23は夫々蒸発源19、20の上方に設けられており、各蒸発源からの元素の蒸発量をモニタするようになっており、このモニタした値からMで示される元素とSbとの比が所定値になるように各蒸発源の投入する電力を調節するようになっている。

この成膜装置によれば、先ず、排気装置21により真空容器11内を、例えば、 $10^{-6}$ トル(Torr)の真空に排気する。次いで、排気装置21の排気量を調節して真空容器11内を所定の減圧下に保持する。そして、基板1を回転させつつ蒸発源19、20に所定時間電力を印加する。これにより、基板1にこの実施例の組成の記録層が形成される。

次に、この発明の第2の実施例について具体的に説明する。

この実施例における光ディスクは、実施例1で示される組成の合金が例えば $Bi_2O_3$ 等の化学的に安定な誘電体中に微粒子状に分散した状態で

お、この実施例の場合には、高温になった合金の熱が周囲の誘電体に流出することによって照射領域が冷却される。

なお、初期化、記録、再生及び消去動作については実施例1と同様であり、また、Sb含有量と $R_x/R_1$ についても実施例1と同様に第4図に示す関係を得ることができる。

次に、この発明に係る情報記録媒体を製造してその記録特性を試験した結果について説明する。

#### 試験例1

この試験例においては、実施例1で示される記録層を有する光ディスクについて示す。真空容器内にBi蒸発源とSb蒸発源を設け、真空容器内を $5 \times 10^{-6}$  Torrまで排気した。基板としてガラス製のものを用い、この基板を50rpmで回転させつつ、モニタ装置により各元素の蒸発量をモニタし、BiとSbとの原子量比が夫々7:3、5:5、及び3:7になるように各蒸発源に投入する電力をコントロールし、全体の膜厚が500Åになるまで各元素を堆積させて記録層を

成膜した。この層の組成は各条件の場合、夫々  $\text{Bi}_{70}\text{Sb}_{30}$ 、 $\text{Bi}_{50}\text{Sb}_{50}$  及び  $\text{Bi}_{30}\text{Sb}_{70}$  となった。

このようにして得られた光ディスクサンプルを線速  $2\text{m}/\text{秒}$  にて回転させ、ビーム径が  $1.5\mu\text{m}$ 、波長が  $0.83\mu\text{m}$  の半導体レーザで書き込み及び消去し、その反射光をフォトディテクタにてモニタした。記録ビームとしてパワーが  $13\text{mW}$  でパルス幅  $500\text{ns}$  のものを使用した結果、 $\text{C}/\text{N}$  比が  $42$  乃至  $45\text{dB}$  となった。この記録領域にパワーが  $6\text{mW}$  でパルス幅が  $3\mu\text{s}$  の消去ビームを照射した結果、記録信号を消去することができた。

#### 試験例 2

試験例 1 の  $\text{Bi}$  蒸発源の代りに、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{GaSb}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{NaSb}$ 、 $\text{Pb}$  及び  $\text{As}$  の各蒸発源を使用し、試験例 1 同様に前記各元素と  $\text{Sb}$  との原子量比が夫々  $7:3$ 、 $5:5$ 、及び  $3:7$  になるように、蒸発源に投入する電力を調節し、夫々  $\text{Cu}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、

$\text{Cu}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{Cu}_{70}\text{Sb}_{30}$ 、 $\text{Ag}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{Ag}_{70}\text{Sb}_{30}$ 、 $\text{Zn}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{Zn}_{70}\text{Sb}_{30}$ 、 $\text{Cd}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{Cd}_{70}\text{Sb}_{30}$ 、 $\text{Ga}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{Ga}_{70}\text{Sb}_{30}$ 、 $\text{Ge}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{Ge}_{70}\text{Sb}_{30}$ 、 $\text{Sn}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{Sn}_{70}\text{Sb}_{30}$ 、 $\text{K}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{K}_{70}\text{Sb}_{30}$ 、 $\text{Na}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{Na}_{70}\text{Sb}_{30}$ 、 $\text{Pb}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{Pb}_{70}\text{Sb}_{30}$ 、 $\text{As}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{As}_{70}\text{Sb}_{30}$  及び  $\text{As}_{50}\text{Sb}_{50}$  の組成の記録層を  $500\text{Å}$  の厚みで形成した。更に、試験例 1 と同様の条件にて記録消去した結果、パワーが  $15\text{mW}$  でパルス幅  $500\text{ns}$  以上の記録ビームにて、どの組成の記録層においても  $\text{C}/\text{N}$  比が  $38\text{dB}$  以上となった。

#### 試験例 3

この試験例においては、実施例 2 で示される記

録層を有する光ディスクについて示す。真空容器内に  $\text{GeSb}$  蒸発源と  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  蒸発源を設け、真空容器内を  $5 \times 10^{-8}\text{Torr}$  まで排気した。基板としてガラス製のものを用い、各蒸発源に投入する出力を調節して、 $\text{GeSb}$  微粒子の体積率が  $60\%$  である  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{GeSb}$  との混合物で形成された記録層を得た。この組成の記録層は、 $\text{GeSb}$  で形成された記録層と比較して、 $n-i$   $k$  で示される複素屈折率の減衰係数  $k$  が著しく小さくなり、成膜直後の非晶質状態においては、干渉効果により再生用レーザビームの反射率が、結晶質の場合と比較して  $17\%$  変化した。即ち  $17\%$  の反射率変化を得ることができた。また、消去用レーザビームの照射により  $\text{GeSb}$  微粒子を結晶化すると、減衰係数  $k$  が大きくなるので干渉効果がなくなり、再生レーザビームの反射率は、膜厚が  $900\text{Å}$  以上では、膜厚によってあまり変化しないことが判明した。以上のことから、この混合物の記録層の膜厚が約  $800\text{Å}$  が最適であると判断することができた。

以上の結果に基づいて、 $\text{PMMA}$  基板上に膜厚  $800\text{Å}$  の前述した混合体で形成された混合膜を成膜して記録層とした。そして、この記録層の上に  $\text{UV}$  樹脂を塗布し、この樹脂に紫外線を照射して硬化させて  $\text{UV}$  膜を形成し、光ディスクを製造した。

次に、このようにして作成された光ディスクを回転数  $1000\text{rpm}$  で回転させ、記録層にレーザビームを照射して記録及び消去の特性を把握した。記録層にパワーが  $13\text{mW}$  でパルス幅が  $300\text{ns}$  の記録用レーザビームを照射し、照射領域を非晶質化して情報を記録し、次いで、この非晶質化した領域にパワーが  $6\text{mW}$  でパルス幅が  $8\mu\text{s}$  の消去用レーザビームを照射し、この領域を結晶化して情報を消去した。このような記録消去を繰返した結果、約  $10^3$  回の繰返し後であっても、記録膜は変化せず、安定して記録消去することがわかった。また、記録及び消去の  $\text{S}/\text{N}$  比も成膜時と約  $10^3$  回の記録消去繰返し後とで殆ど変化しなかった。

## 試験例4

試験例2で示した  $\text{Cu}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{Ag}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{Zn}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{Cd}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{Ga}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{Ge}_{50}\text{Sn}_{50}$ 、 $\text{Sn}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{K}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{Na}_{50}\text{Sb}_{50}$ 、 $\text{Pb}_{50}\text{Sn}_{50}$ 、及び、 $\text{As}_{50}\text{Sb}_{50}$  の各組成の合金で形成され、膜厚が500Åの記録層を有する試料を、温度が60℃で相対湿度が85%の環境下において100時間放置するという条件の加速劣化試験に供した。その結果、いずれの試料においても試験前後の反射率の差が3%以下であり、劣化が極めて少ないことが確認された。

## 〔発明の効果〕

この発明によれば、結晶質及び非晶質間の相変化が容易であると共に、結晶化温度が100℃以上であるので情報を室温で安定して保存することができる。また、記録層が化学的に安定であるため、耐久性及び耐食性が優れ、長期間に亘って情報を記録消去することができると共に、保護層を格別設ける必要がない。更に、結晶質と非晶質と

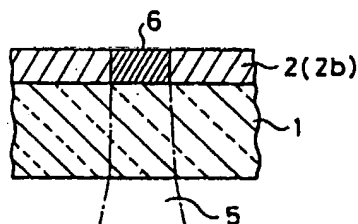
の間の反射率の差が大きいので、高い信号レベルを得ることができる。

## 4. 図面の簡単な説明

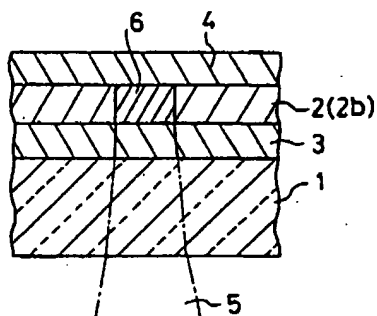
第1図及び第2図はこの発明の実施例に係る情報記録媒体の断面図、第3図はこの発明の実施例に係る情報記録媒体を成膜する装置を示す模式図、第4図は  $\text{Ge}_{100-x}\text{Sb}_x$  における  $R_x/R_1$  と Sb 含有量との関係を示すグラフ図である。

1：基板、2、2b：記録層、3、4：保護層、5：光ビーム

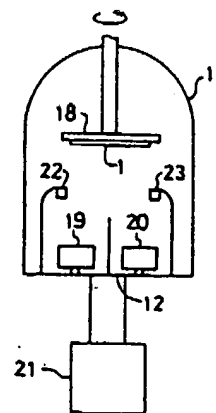
出願人代理人 弁理士 鈴江武彦



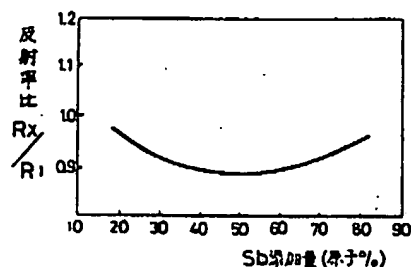
第1図



第2図



第3図



第4図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**